

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/090538 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/653 //
 (A01N 43/653, 47:34, 47:26, 47:18, 43:78, 43:50, 43:42,
 43:40, 43:36, 43:32, 37:52, 37:46, 37:38, 35:06, 35:04,
 33:18)
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/02845

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. März 2003 (19.03.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 12 704 21. 1

21. März 2002 (21.03.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginsterstrasse 17, 67112 Mutterstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffring 22c, 68782 Brühl (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHELBERGER, Klaus

[DE/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönnheim (DE). CHRISTEN, Thomas [DE/DE]; Im Brühl 58, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).

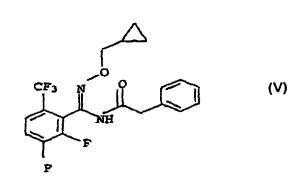
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



- (57) Abstract: The invention relates to a fungicidal mixture that comprises (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazolo-3-thion (prothioconazole) or the salts or adducts thereof and at least one further fungicidal composition, selected from (2) boscalid or (3) carboxine or (4) metrafenone or (5) a compound of formula (V) or (6) a compound of formula (VI) or (7) quinoxyfen or (8) dithianon or (9) thiram or (10) mepiquat chlorides or (11) cyazofamid or (12) fenoxanil or (13) a compound of formula (XIII) or (14) thiophanate methyl or (15) carbendazim or (16) metalaxyl or (17) fludioxonil or (18) thiabendazole or (19) quintozene or (20) prochloraz or (21) anthraquinone in a synergistically effective amount.
- (57) Zusammenfassung: Fungizide Mischung, enthaltend (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) oder dessen Salze oder Addukte und mindestens eine weitere fungizide Verbindung, ausgewählt aus (2) Boscalidder oder (3) Carboxin oder (4) Metrafenone oder (5) einer Verbindung der Formel V oder (6) eine Verbindung der Formel VI oder (7) Quinoxyfen oder (8) Dithianon oder (9) Thiram oder (10) Mepiquatchloride oder (11) Cyazofamid oder (12) Fenoxanil oder (13) eine Verbindung der Formel XIII oder (14) Thiophanate-methyl oder (15) Carbendazim oder (16) Metalaxyl oder (17) Fludioxonil oder (18) Thiabendazole oder (19) Quintozen oder (20) Prochloraz (21) Anthraquinone in einer synergistisch wirksamen Menge.

VO 03/090538 A1

Fungizide Mischungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

(1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole)
der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

15
$$C1$$
 CH_2
 CH_2

und mindestens eine weitere fungizide Verbindung, ausgewählt aus

(2) Boscalid der Formel II

25

30

oder

35

(3) Carboxin der Formel III

40
$$\sim$$
 CONH \sim (III)

oder

45 (4) Metrafenone der Formel IV

(IV)

oder

10

5

(5) eine Verbindung der Formel V

15

$$\begin{array}{c|c}
CF_3 & N & O \\
\hline
 & & & \\
F & & & \\
\hline
 & & &$$

20

oder

25 (6) eine Verbindung der Formel VI

30

35

oder

40 (7) Quinoxyfen der Formel VII

10 oder

5

(8) Dithianon der Formel VIII

15

20

oder

(9) Thiram Formel IX

25

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & S & CH_3 \\
\downarrow & N & S & CH_3
\end{array}$$
(IX)

30

oder

35 (10) Mepiquatchloride der Formel X

$$_{\text{CH}^3}$$
 $_{\text{CH}^3}$ (X)

40

oder

(11) Cyazofamid der Formel XI

$$CH_3 \longrightarrow CN$$
 CN
 CN

oder

10

5

(12) Fenoxanil der Formel XII

15
$$C1 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow CH_3$$
 (XII)

oder

20

(13) eine Verbindung der Formel XIII

30

(14) Thiophanate-methyl der Formel XIV

(15) Carbendazim der Formel XV

40

oder

(16) Metalaxyl der Formel XVI

5

10

oder

15 (17) Fludioxonil der Formel XVII

20

oder

25

(18) Thiabendazole der Formel XVIII

30

XVIII

oder

35

(19) Quintozen der Formel XIX

40

oder

45

(20) Prochloraz der Formel XX

$$CH_2$$
) $_2CH_3$
 $CONCH_2CH_2O$
 CI
 CI
 CI
 CI
 CI
 CI
 CI

oder

10

5

(21) Anthraquinone der Formel XXI

15 XXI

20 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI und die Verwendung der Verbindungen 25 gen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Das Prothioconazole der Formel I, das 2-[2-(1-Chlorcyclopro-30 pyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-thion ist bereits aus der WO 96/16048 bekannt.

Aus der WO 98/47367 ist eine Reihe von Wirkstoffkombinationen von Prothioconazole mit einer Vielzahl anderer fungizider Verbindun-35 gen bekannt.

Boscalid der Formel II und seine Verwendung als Pflanzenschutzmittel ist in der EP-B 0 545 099 beschrieben.

40 Das Carboxin der Formel III ist bereits bekannt und in der US 3,249,499 beschrieben.

Auch Metrafenone der Formel IV ist bekannt und in der EP-A-727 141, EP-A 897 904, EP-A 899 255 und EP-A-967 196 beschrieben.

Die Verbindung der Formel V ist in WO 96/19442 beschrieben.

7

Die Verbindung der Formel VI ist in EP-A-1017670, EP-A-1017671 und DE 19753519.4 beschrieben.

Das Quinoxyfen der Formel VII ist aus der EP-A-0 326 330 bekannt.

Das Dithianon der Formel VIII ist in der GB 857 383 beschrieben.

Das Thiram der Formel IX ist in der DE-A-06 42 532 beschrieben.

10 Das Mepiquatchloride der Formel X ist aus der DE-A-22 07 575 bekannt.

Das Cyazofamid der Formel XI ist in der PCT/EP/02/00237 beschrieben.

Das Fenoxanil der Formel XII ist in der PCT/EP/01/14785 beschrieben.

Die Verbindung der Formel XIII ist in der WO 99/56551 beschrie- . 20 ben.

Das Thiophanate-methyl der Formel XIV ist aus der DE-A-1930540 bekannt.

25 Das Carbendazim der Formel XV ist in der US 3,657,443 beschrieben.

Das Metalaxyl der Formel XVI ist in der US 4,151,299 beschrieben.

30 Das Fludioxonil der Formel XVII ist aus der EP-A-206 999 bekannt.

Das Thiabendazole der Formel XVIII ist aus der US 3,017,415 bekannt.

35 Das Quintozene der Formel XIX ist in der Formel DE-A-682048 beschrieben.

Das Prochloraz der Formel XX ist in der US 3,991,071 beschrieben.

40 Das Anthraquinone der Formel XXI ist in Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 39 beschrieben.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I bis XXI

45 lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen

ist aus der EP-B-0 545 099 bekannt.

. 10

5

Das Carboxin der Formel III

ist aus der US 3,249,499 bekannt.

20 Das Metrafenone der Formel IV

30 ist aus der EP-A-727 141, EP-A-897 904, EP-A-899 255 und EP-A-967 196 bekannt.

Die Verbindung der Formel V

ist aus der WO 96/19442 bekannt.

Die Verbindung der Formel VI

eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung von Prothiocona5 zole mit mindestens einem weiteren Fungizid gefunden. Es wurde
außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und mindestens
einer der Verbindungen II bis XXI oder bei Anwendung der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bid XXI nachei10 nander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypro-pyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion der Formel I ist aus der WO 96-16 048 bekannt. Die Verbindung kann in der "Thiono"-Form der Formel

20
$$C1$$
 CH_2 CH_2

oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel

30
$$CH_2$$
 CH_2 CH_2

vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Das Boscalid der Formel II

10

ist in der EP-A-1017 670, EP-A-1017 671 und DE 197 535 19.4 beschrieben.

15 Das Quinooxyfen der Formel VII

25

ist aus der EP-A-0 326 330 bekannt.

Das Dithianon der Formel VIII

30

35

ist in der GB 857 383 beschrieben.

40 Das Thiram Formel IX

11

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & S & CH_3 \\
\downarrow & S & \downarrow & CH_3
\end{array}$$

$$CH_3 & CH_3 & CH_3$$

ist aus der DE-A-06 42 532 bekannt.

10 Das Mepiqu
 atchloride der Formel X

ist in der DE-A-22 07 575 beschrieben.

20 Das Cyazofamid der Formel XI

30 ist in der PCT/EP/02/00237 beschrieben.

35 Das Fenoxanil der Formel XII

40
$$C1$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

ist in der PCT/EP/01/14785 beschrieben.

45 Eine Verbindung der Formel XIII

ist in der WO 99/56 551 beschrieben.

10

Thiophanate-methyl der Formel XIV

ist in der DE-A-1 930 540 beschrieben.

20

Das Carbendazim der Formel XV

ist in der US 3,657,443 beschrieben.

30

Das Metalaxyl der Formel XVI

40

ist in der US 4,151,299 beschrieben.

Das Fludioxonil der Formel XVII

13

ist in der EP-A-206 999 beschrieben.

10 Das Thiabendazole der Formel XVIII

ist in der US 3,017,415 beschrieben.

20 Das Quintozene der Formel XIX

ist in der DE-A-682 048 beschrieben.

30 Das Prochloraz der Formel XX

35
$$\begin{array}{c}
(CH_2)_2CH_3 \\
CONCH_2CH_2O
\end{array}$$
C1
$$\begin{array}{c}
XX
\end{array}$$

40 ist in der US 3,991,071 beschrieben.

Das Anthraquinone der Formel XXI

ist in Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 39 beschrieben.

10 Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazole mit Boscalid der Formel II.

Weiterhin bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Carboxin der Formel III.

Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Metrafenone der Formel IV.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit der 20 Verbindung der Formel V.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit der Verbindung der Formel VI.

25 Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Quinoxyfen der Formel VII.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Dithianon der Formel VIII.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Thiram der Formel IX.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Mepi-35 quat chloride der Formel X.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Cyazofamid der Formel XI.

40 Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Fenoxanil der Formel XII.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit der Verbindung der Formel XIII.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Thiophanate-methyl der Formel XVI.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Car-5 bendazim der Formel XV.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Metalaxyl der Formel XVI.

10 Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Fludioxonil der Formel XVII.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Thiabendazole der Formel XVIII.

15

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Quintozene der Formel XIX.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit 20 Prochloraz der Formel XX.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazole mit Anthraquinone der Formel XXI.

25 Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazol mit zwei weiteren fungiziden Verbindungen der Formeln II bis XXI.

Die Verbindung I ist wegen des basischen Charakters der in ihr enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder 30 organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jod-35 wasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-

- 40 säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen
- 45 tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie

Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

5

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere

- 10 Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.
- 15 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I bis XXI ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

20

Die Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI bzw. die Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wir-

25 kung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

30

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-

35 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an 40 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthospori- um-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,

Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella

17

herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Ba-5 nanen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter 10 Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vor-15 zugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

20

Die Verbindungen I und IV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

25 Die Verbindungen I und V werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und VI werden üblicherweise in einem Gewichts-30 verhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und VII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, 35 vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und VIII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

40

Die Verbindungen I und IX werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

18

Die Verbindungen I und X werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

- 5 Die Verbindungen I und XI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.
- Die Verbindungen I und XII werden üblicherweise in einem 10 Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XIII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, torzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XIV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

- Die Verbindungen I und XV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.
- 25 Die Verbindungen I und XVI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.
- Die Verbindungen I und XVII werden üblicherweise in einem 30 Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XVIII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, 35 vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XIX werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XX werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

19

Die Verbindungen I und XXI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

- 5 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.
- 10 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 15 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, ins-20 besondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen IV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

25

Die Aufwandmengen für die Verbindungen V liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

30 Die Aufwandmengen für die Verbindungen VI liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen V liegen entsprechend bei 35 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen VII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, ins-40 besondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen VIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

20

Die Aufwandmengen für die Verbindungen IX liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

- 5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen X liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- Die Aufwandmengen für die Verbindungen XI liegen entsprechend bei 10 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, ins-15 besondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XIV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

25 Die Aufwandmengen für die Verbindungen XV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XVI liegen entsprechend 30 bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XVII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, ins-35 besondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XVIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XIX liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha. Die Aufwandmengen für die Verbindungen XX liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen XXI liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an 10 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXI oder der Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

20

Mischung gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXI können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den 35 Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,

Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 40 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-
- 45 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-ethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder

22

Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol- ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen-alkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletherace- tat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I und mindestens eine der 10 Verbindungen II bis XXI oder der Mischung aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-15 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, 20 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, 25 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der Verbindung I und mindestens ein der Verbindungen II bis XXI bzw. der Mischung aus der Ver30 bindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXI. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindung I mit mindestens einer der
35 Verbindungen II bis XXI der Mischungen oder der entsprechenden
Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden,
Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen
Menge der Mischung, bzw. der Verbindung I mit mindestens einer
40 der Verbindungen II bis XXI bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 85 Gew.-% Cyclohexanon und 5 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (<u>W</u>) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \frac{\alpha}{\beta}) \bullet 100$$

20 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-25 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden 30 nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:
$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

 der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici

24

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7

10 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 1

25	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0	
	Verbindung I =	. 4	42	
30	Prothioconazole	1	0	
		0,25	0	
	Verbindung II =	4	0	
	Boscalid	1	0	
		0,25	0	
35		0,06	0	
	Verbindung IV =	0,06	53	
	Metrafenone	0,015	30	
	Verbindung VI	0,25	53	
		0,06	0	
40	Verbindung VII =	4	0	
	Dithianon	1	0	
		0,25		
	Verbindung XI =	1	22	
	Cyazofamid	0,25	22	
45		0,06	0	

Tabelle 2

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
:	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 0,25 + 4 ppm Mischung 1 : 16	19	0
10	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 1 + 4 ppm Mischung 1 : 4	92	0
15	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	53	0
20	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	30	0
25	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	19	0
23	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV Metrafenone 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	65	53
30	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV Metrafenone 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	65	53
35	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV Metrafenone 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	42	30
40	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VI 1 + 0,25 ppm Mischung 1 : 16	65	53
45	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VI 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	18	0

	Erfindungsgemäße Kombinationen	beobachteter	Berechneter
		Wirkungsgrad	Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VI 4 + 0,25 ppm Mischung 16 : 1	.88	77
10	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VII = Dithianon 0,25 + 4 ppm Mischung 1 : 16	33	0
15	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VII = Dithianon 1 + 4 ppm Mischung 1 : 4	33	0
	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VII = Dithianon 0,25 + 0,25 ppm Mischung 1 : 1	97	0
20	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VII = Dithianon 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	22	0
25	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung XI = Cyazofamid 0,06 + 1 ppm Mischung 16 : 1	56	22
30	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung XI = Cyazofamid 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	56	22
35	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung XI = Cyazofamid 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	33	22
	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung XI = Cyazofamid 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1 berechneter Wirkungsgrad nach de	22	. 0

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 176. XLS).

Anwendungsbeispiel 2 : Protektive Wirksamkeit gegen den durch Sphaerotheca fuliginea verursachten Gurkenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte

5 "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger
Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10

\$ Wirkstoff, 85 \$ Cyclohexanon und 5 \$ Emulgiermittel angesetzt
wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wsrigen

10 Sporensuspension des Gurkenmehltaus (Sphaerotheca fuliginea) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei
Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 80 \$ relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann-wurde das Ausmaß der
Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermit-

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu 20 erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 3

25

15 telt.

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
30	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
	Verbindung I	1	. 78
	= Prothioconazole	0,25	56
35	Verbindung II	4	78
	= Boscalid	0,25	0
		0,06	0
	Verbindung IV	0,06	0
	= Metrafenone	0,015	0
40	Verbindung VI	0,06	33
1		0,015 .	0

Tabelle 4

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter	Berechneter Wirkungsgrad*)
5		Wirkungsgrad	wirkungsgrad*)
	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 0,25 + 4 ppm Mischung 1 : 16	99	90
10	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	89	78
15	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	78	56
20	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung II = Boscalid 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	94	78
	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV= Metrafenone 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	78	56
25	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV= Metrafenone 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	94	78
30	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung IV= Metrafenone 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	78	56
35	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VI 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	89	70
40	Verbindung I = Prothioconazole + Verbindung VI 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	72	56

40 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 176. XLS).

Patentansprüche

. Fungizide Mischung, enthaltend

5

(1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypro-pyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

10

$$C1$$
 CH_2
 CH

15

und mindestens eine weitere fungizide Verbindung, ausgewählt 20 aus

(2) Boscalid der Formel II

25

30

oder

(3) Carboxin der Formel III

35

40

oder

(4) Metrafenone der Formel IV

oder

10

5

einer Verbindung der Formel V (5)

15

$$CF_3 \qquad N \qquad O \qquad (V)$$

$$F$$

20

oder

(6)

25

eine Verbindung der Formel VI

30

35

oder

(7)

40

Quinoxyfen der Formel VII

10 oder

5

(8) Dithianon der Formel VIII

oder

25

(9) Thiram Formel IX

$$CH_3 \qquad S \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad (IX)$$

oder

35 (10) Mepiquatchloride der Formel X

oder

(11) Cyazofamid der Formel XI

$$CH_{3} \xrightarrow{C} N CN (XI)$$

$$SO_{2}N (CH_{3})_{2}$$

oder

10

20

(12) Fenoxanil der Formel XII

15
$$C1$$
 O CN CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

oder

(13) eine Verbindung der Formel XIII

30

(14) Thiophanate-methyl der Formel XIV

(15) Carbendazim der Formel XV

oder

(16) Metalaxyl der Formel XVI

CH₃OCH₂C CHCO₂CH₃ XVI

oder

15 (17) Fludioxonil der Formel XVII

20 EF CN XVII

oder

25

35

45

(18) Thiabendazole der Formel XVIII

30 XVIII

oder

(19) Quintozen der Formel XIX

oder

(20) Prochloraz der Formel XX

$$\begin{array}{c|c} & & \text{Cl} \\ & \downarrow \text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ & \downarrow \text{Cl} \\ & \downarrow \text{N} \\ & \downarrow \text{Cl} \\ & \downarrow \text{N} \end{array}$$

oder

10

(21) Anthraquinone der Formel XXI

- 20 in einer synergistisch wirksamen Menge.
 - 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Nicobifen der Formel II.
- 25 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Carboxin der Formel III.
 - 4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconaztole der Formel I und Metrafenone der Formel IV.

30

5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Prothioconazole der Formel I zu dem jeweiligen Fungizid der Formeln II bis XXI 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt.

35

- 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XXI gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XXI gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.
- 9. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

PCT/EP 03/02845

			02043
A. CLASS IPC 7	FIGATION OF SUBJECT MATTER A01N43/653 //(A01N 43:50,43:42,43:40,43:36,43:32,37: 33:18)	43/653,47:34,47:26,47:16 52,37:46,37:38,35:06,35	3,43:78, :04,
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED	aron ara o	
Minimum de IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	on symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields sear	ched
			•
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	
		-	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	7	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the reli	event passages	Relevant to claim No.
			netevant to claim No.
Α	WO 01 80641 A (KRUEGER BERND WIE ;GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUT BAYE) 1 November 2001 (2001-11-0) the whole document	Z (DE):	
Α	WO 98 47367 A (STENZEL KLAUS ;BA' (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); JAUT MANFR) 29 October 1998 (1998-10-2 the whole document	ELAT	
A	WO 98 47370 A (MAULER MACHNIK AS; STENZEL KLAUS (DE); ASSMANN LUT; BAYE) 29 October 1998 (1998-10-29 the whole document	Z (DE):	
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are ilsted in a	innex.
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the			application but
"E" earlier de filing de	Ocument but published on or after the international tie	invention X document of particular relevance; the clair	med invention
"L" documer which is citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	cannot be considered novel or cannot be involve an inventive step when the docur of particular relevance; the claim cannot be considered to involve an inverse.	nent is taken alone ned invention litre step when the
other m		document is combined with one or more ments, such combination being obvious	other such docu- to a person skilled
"P" documer fater the	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	In the art. "&" document member of the same patent fan	nity
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international search	report
30 May 2003		96, 08	2003
Name and m	alling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Fijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Bertrand, F	

International application No.

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	ernational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	emational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
3.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 5-9 (all in part) and 2
Remark	on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No. EP03/02845

The International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

- Claims: 1, 5-9 (all in part) and 2
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and boscalid
- 2. Claims: 1, 5-9 (all in part) and 3

 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and carboxin
- Claims: 1, 5-9 (all in part) and 4
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and metrafenone
- Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and a compound of Formula V or VI
- 5. Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and quinoxyfen
- 6. Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and dithianon
- 7. Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and thiram
- 8. Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and mepiquat chloride
- 9. Claims: 1, 5-9 (all in part)
 synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and cyazofamid

International application No.

EP03/02845

10. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and fenoxanil

11. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and a compound of Formula XIII

12. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and a compound of Formula XIV

13. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and a compound of Formula XV

14. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and metalaxyl

15. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and fludioxonil

16. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and thiabendazole

17. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and quintozene

18. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and prochloraz

19. Claims: 1, 5-9 (all in part)

synergistic fungicide mixture based on prothioconazole and anthraquinone

International application No.

EP03/02845

The present application relates to synergistic fungicide mixtures of prothioconazole with another fungicide from a list of fungicides to be selected. The alleged common inventive concept consists *a priori* in enhancing the effect of prothioconazole by adding a second fungicide which synergistically enhances the action of prothioconazole.

However, this common concept is clearly already known from WO-01/80641, WO-98/47367 and WO-98/47370 (see, *inter alia*, Claim 1 of each of these documents).

Consequently, the present application a posteriori does not meet the requirement of unity of invention (PCT Rule 13) and contains a total of 19 inventions.

information on patent family members

Into estional Application No PCT/EP 03/02845

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0180641 A	01-11-2001	DE 10019758 A AU 6018901 A BR 0110116 A EP 1276375 A	25-10-2001 07-11-2001 11-02-2003 22-01-2003
WO 9847367 A	29-10-1998	DE 19716257 A AT 214230 T AU 727186 B AU 7522098 A BR 9809100 A CN 1109499 B DE 59803337 D DK 975219 T EA 2598 B EE 9900500 A EP 0975219 A ES 2172143 T HU 0001682 A JP 2001520665 T NZ 500367 A PL 336226 A PT 975219 T SI 9803236 A	22-10-1998 15-03-2002 07-12-2000 13-11-1998 01-08-2000 28-05-2003 18-04-2002 27-06-2002 27-06-2000 02-02-2000 16-09-2002 28-09-2000 30-10-2001 29-09-2000 19-06-2000 30-09-2002 31-10-2002 12-06-2000 21-01-2000 23-10-2001 21-11-2002 22-10-1998
WO 9847370 A	29-10-1998	DE 19716256 A AU 727180 B AU 7522198 A BG 103789 A BR 9809763 A CN 1252692 T EP 0975221 A HU 0002361 A JP 2001505924 T NZ 500368 A PL 336225 A TR 9902450 T TW 385232 B US 2002072535 A ZA 9803235 A	22-10-1998 07-12-2000 13-11-1998 30-06-2000 20-06-2000 10-05-2000 02-02-2000 28-11-2000 08-05-2001 29-09-2000 19-06-2000 21-01-2000 21-03-2000 13-06-2002 22-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interponales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02845

		101/61 03/02043			
A. KLASS IPK 7	43:50,43:42,43:40,43:36,43:32,37:	43/653,47:34,47:26,47:18,43:78, 52,37:46,37:38,35:06,35:04,			
Nach der In	33:18) ternationalen Patentklassifikotion (IPK) oder nach der nationalen Kli	geelijkeling und dar IDK			
	RCHERTE GEBIETE				
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymt A01N	oole)			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	sowelt diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (i	Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	pe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.			
Α	WO 01 80641 A (KRUEGER BERND WIE; GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUT; BAYE) 1. November 2001 (2001-11-0 das ganze Dokument	Z (DE);			
А	WO 98 47367 A (STENZEL KLAUS ;BA' (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); JAUT! MANFR) 29. Oktober 1998 (1998-10-das ganze Dokument	ELAT			
А	WO 98 47370 A (MAULER MACHNIK AST; STENZEL KLAUS (DE); ASSMANN LUTZ BAYE) 29. Oktober 1998 (1998-10-2 das ganze Dokument	Z (DE);			
Welte	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Annang Patenttamille			
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : tillchung, die den allgemeinen Stand der Technik definlen, cht als besonders bedautsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Armeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der			
		Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Veretändnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist			
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung "L" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf					
anderen im Recherchenbericht genannten Veröftertillichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelführt) kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet ausgeleführt)					
"O" Veröflen eine Be	ulichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, unutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veräffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Ketegorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist			
dem be	dem beanspruchten Prioritätsdalum veröffentlicht worden ist "& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentiamilie ist				
	bschlusses der internationalen Recherche 1. Mai 2003	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 0.6. 08. 2003			
Name und Pe	ostanschriff der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiean 2	Bevollmächtigler Bediensteter			
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bertrand, F			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzelchen PCT/EP 03/02845

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Bla
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Ansprüche Nr. well sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Telle der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgoschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. well es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bernerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgesiellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchlerbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtlertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenberlicht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen ertaßt: 1,5-9(alle teilweise) und 2
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs. Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise) und 2

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Boscalid

2. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise) und 3

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Carboxin

3. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise) und 4

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Metrafenone

4. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und eine Verbindung der Formel V oder VI

5. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Quinoxyfen

6. Ansprüche: 1.5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Dithianon

7. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Thiram

8. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Mepiquatchloride

9. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Cyazofamid

10. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung'auf Basis von Prothioconazole und Fenoxanil

11. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und eine Verbindung der Formel XIII

12. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und eine Verbindung der Formel XIV

13. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und eine Verbindung der Formel XV

14. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Metalaxyl

15. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Fludioxonil

16. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Thiabendazole

17. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Quintozen

18. Ansprüche: 1.5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Prochloraz

19. Ansprüche: 1,5-9 (alle teilweise)

synergistische fungizide Mischung auf Basis von Prothioconazole und Anthraquinone

Die vorliegende Anmeldung betrifft synergistische fungizide Mischungen die Prothioconazole mit einem weiteren aus einer Liste auszuwälenden Fungizid. Die mutmassliche gemeinsame erfinderische Idee besteht a priori darin, die Wirkung von Prothioconazole zu steigern in dem man einen zweiten Fungizid hinzufügt, der mit Prothioconazole eine synergistische Wirkungssteigerung aufweist.

Diese gemeinsame Idee ist jedoch bereits aus WO0180641, W09847367 und W09847370 eindeutig bekannt (Siehe u.a. jeweils Anspruch 1).

Daher erfüllt die vorliegende Anmeldung a posteriori das

11-1841 - 平成统为

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02845

Einheitlichkeitskriterium der Regel 13 PCT nicht und es liegen somit insgesamt 19 Erfindungen vor.

Formblatt PCT/ISA/206 (gesondertes Blatt) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichul (1971), die zur selben Patentfamilie gehören

Intermales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02845

			
Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0180641 A	01-11-2001	DE 10019758 A AU 6018901 A BR 0110116 A EP 1276375 A	25-10-2001 07-11-2001 11-02-2003 22-01-2003
WO 9847367 A	29-10-1998	DE 19716257 A AT 214230 T AU 727186 B AU 7522098 A BR 9809100 A CN 1109499 B DE 59803337 D DK 975219 T EA - 2598 B EE 9900500 A EP 0975219 A ES 2172143 T HU 0001682 A JP 2001520665 T NZ 500367 A PL 336226 A PT 975219 T SI 975219 T	22-10-1998 15-03-2002 07-12-2000 13-11-1998 01-08-2000 28-05-2003 18-04-2002 27-06-2002 15-06-2000 02-02-2000 16-09-2002 28-09-2000 30-10-2001 29-09-2000 30-09-2002 31-10-2002 12-06-2000 21-01-2000 23-10-2001 21-11-2002 22-10-1998
WO 9847370 A	29-10-1998	DE 19716256 A AU 727180 B AU 7522198 A BG 103789 A BR 9809763 A CN 1252692 T EP 0975221 A HU 0002361 A JP 2001505924 T NZ 500368 A PL 336225 A TR 9902450 T TW 385232 B US 2002072535 A ZA 9803235 A	22-10-1998 07-12-2000 13-11-1998 30-06-2000 20-06-2000 10-05-2000 02-02-2000 28-11-2000 08-05-2001 29-09-2000 19-06-2000 21-01-2000 21-03-2000 13-06-2002 22-10-1998